

# 金属银诱导化学腐蚀制备三维多孔硅

黄燕华<sup>1</sup>, 韩 响<sup>2</sup>, 陈松岩<sup>2\*</sup>

(1. 集美大学 诚毅学院, 福建 厦门 361021; 2. 厦门大学 物理与机电工程学院, 福建 厦门 361005)

**摘 要:**以工业级多晶硅粉为原料,采用金属银诱导化学腐蚀的方法制备出三维多孔硅纳米线结构。系统分析了化学腐蚀硅粉的机理,特别是金属银催化剂对制备过程的影响。实验对比了不同腐蚀条件(腐蚀液温度、沉积银溶液浓度、光照条件等)对样品结构形貌和比表面积的影响。研究发现,腐蚀液温度升高有利于腐蚀过程中化学反应的进行;而沉积银溶液中的  $\text{AgNO}_3$  浓度适中,有利于样品表面形成分布均匀的孔洞;外部光照可增加光生载流子,促进反应进行,加快腐蚀速率,从而提高样品比表面积。通过优化腐蚀条件,得到形貌较优、比表面积较大( $530\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ )的三维多孔硅纳米线结构。

**关键词:**金属诱导;化学腐蚀;多孔硅;纳米线;多晶硅粉

## The Preparation of Three-dimensional Porous Silicon by Metal-assisted Chemical Etching

HUANG Yan-hua<sup>1</sup>, HAN Xiang<sup>2</sup>, CHEN Song-yan<sup>2\*</sup>

(1. College of Chengyi, Jimei University, Xiamen Fujian 361021, China;

2. College of Physics and Mechanical & Electrical Engineering, Xiamen University, Xiamen Fujian 361005, China )

**Abstract:** Three-dimensional porous silicon was fabricated by metal-assisted chemical etching of commercial polycrystalline silicon particles. The mechanism of etching process especially the effects of Ag catalyst on the formation of porous silicon were systematically investigated. The dependence of the morphologies of the etched structures on the temperature of etching solution, the outside illumination and the metal salt concentration were also discussed. By optimizing the etching conditions, three-dimensional porous silicon-nanowires with best morphology and highest specific surface area ( $530\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) was obtained.

**Key words:** metal-assisted; Chemical etching; porous silicon; nanowires; polycrystalline silicon

## 0 引言

自 1990 年 Canham<sup>[1]</sup>报道了多孔硅室温发射可见光以来,多孔硅引起了人们的大量关注和研究<sup>[2-5]</sup>。目前,多孔硅主要应用在光电子学<sup>[2]</sup>、传感器<sup>[3]</sup>、太阳能电池<sup>[4]</sup>、微机械加工牺牲层<sup>[5]</sup>等领域。近年来,由于多孔硅特殊的孔洞结构可以缓解锂离子电池硅基负极材料在电池循环过程中的体积效应问题,因此也被广泛应用来作为锂离子电池硅

基负极材料<sup>[6-10]</sup>。多孔硅的制备方法最普遍采用的是阳极电化学腐蚀法<sup>[11]</sup>、化学腐蚀法<sup>[12]</sup>、受控位错腐蚀法<sup>[13]</sup>等。在这些方法中,金属诱导化学腐蚀法近几年吸引了大量的关注。这主要是由于金属诱导化学腐蚀法具有以下几个优点:第一,金属诱导化学腐蚀方法简单、成本低廉,几乎所有的步骤都可以在化学实验室完成,而不需要昂贵的设备;第二,金属诱导化学腐蚀法制得的纳米线、纳米孔洞可以根据硅衬底控制晶向;第三,金属诱导化学腐

收稿日期:2015-07-09

基金项目:国家自然科学基金资助项目(61176050);福建省中青年教师教育科研项目(JA15651)

作者简介:黄燕华(1980-),女,福建漳州人,讲师,硕士。

\*通讯作者:陈松岩(1966-),男,黑龙江黑河人,教授,博士,博导,主要从事 Si 基半导体材料生长等方向研究。

蚀法制备的多孔硅孔洞、硅线尺寸没有什么限制,可以小至 5 nm,大至 1  $\mu\text{m}$ ,同时可制备高比表面积的孔洞材料。

基于此,本课题组采用工业级的多晶硅粉为原料,利用金属银作为催化剂,进行化学腐蚀制备出三维(3D)多孔硅材料,以此硅基材料作为锂离子电池的负极材料<sup>[14]</sup>。课题组前期工作发现,由于多孔硅的海绵状孔洞可以吸收硅材料内部由于膨胀而引起的应力,从而可缓解锂离子电池硅基负极材料在电池循环过程中的体积效应问题,因此有助于提高电池的电化学性能<sup>[14-17]</sup>。而多孔硅的形貌结构决定了其对材料膨胀应力的吸收效果,为此,有必要对金属诱导化学腐蚀多晶硅粉的方法进行更加深入的研究。笔者分析了金属银诱导化学腐蚀多晶硅粉制备三维多孔硅的过程和机理,并从实验上改变腐蚀条件(腐蚀液温度、沉积银溶液浓度、外部光照条件),研究了不同的腐蚀条件对多孔硅形貌的影响。通过优化制备条件得到结构分布均匀、比表面积较大的三维多孔硅材料。

## 1 实验

本实验采用的原材料为商用的 P 型多晶硅粉(400 目),多晶硅粉先进行酸洗(10% HCl 溶液) 30 min,然后再腐蚀制备多孔硅。多孔硅的制备分

成两步:1) 无电金属沉积过程。酸洗后的多晶硅粉加入到  $\text{AgNO}_3 + 2\% \text{HF}$  的沉积银溶液中进行沉积 Ag 2 min。其中  $\text{AgNO}_3$  的浓度分为 0.01、0.02、0.04、0.06 mol/L 四种类别,沉积完后用去离子水冲洗干净。2) 硅刻蚀过程。沉积完 Ag 颗粒的多晶硅粉加入到 5 mol/L HF + 1%  $\text{H}_2\text{O}_2$  腐蚀溶液中腐蚀,实验装置放置于恒温水浴锅中进行,分别改变腐蚀溶液温度、外部光照条件等进行对比。腐蚀完的多孔硅经去离子水冲洗干净后用红外灯烘干备用。多孔硅形貌表征采用德国里奥电镜有限公司的 LEO-1530 扫描电子显微镜(SEM)测试仪, BET/BJH(TriStar 比表面和孔隙率系统)测试材料比表面积。

## 2 结果与讨论

### 2.1 腐蚀过程与机理分析

图 1 为金属诱导化学腐蚀多晶硅粉的示意图。首先,多晶硅粉在银溶液中浸泡 2 min 后,银颗粒沉积在多晶硅粉颗粒的每个表面上。然后沉积了银颗粒的多晶硅粉再放入由 HF 和氧化剂( $\text{H}_2\text{O}_2$ 、 $\text{FeNO}_2$ 、 $\text{KMnO}_2$  等)组成的腐蚀液中进行化学刻蚀,反应结束后,在硅粉颗粒表面形成三维多孔硅结构。图 2 为样品制备的实际过程形貌图。样品制备过程可分成无电金属沉积过程和硅刻蚀过程。

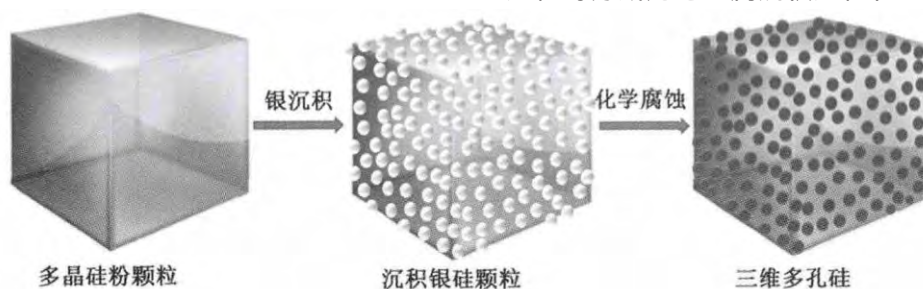
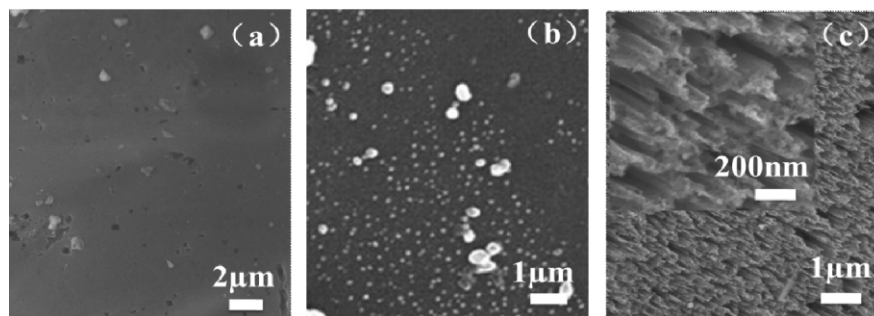


图 1 金属银诱导化学腐蚀多晶硅粉过程示意图



(a) 多晶硅粉;(b) 沉积了银颗粒的多晶硅粉表面;(c) 腐蚀后的三维多孔硅表面形貌,内嵌为局部放大图。

图 2 样品制备实际过程 SEM 形貌图

## 2.1.1 无电金属沉积过程

将图 2(a)所示的多晶硅粉浸入  $\text{HF} + \text{AgNO}_3$  混合溶液中进行反应。由于  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  的电势高于硅的价带电势(图 3 所示),所以反应中  $\text{Ag}^+$  与硅原子之间会发生电荷转移。电荷转移时,  $\text{Ag}^+$  失去空穴被还原成  $\text{Ag}$  颗粒,而与  $\text{Ag}^+$  紧密接触的硅原子得到空穴被氧化,氧化后的硅原子又被溶液中的  $\text{HF}$  腐蚀掉,从而在硅片表面的银颗粒下方形成小凹坑。反应结束后,硅片表面就生成了一层  $\text{Ag}$  颗粒层,如图 2(b)中的白色密布颗粒即为金属银颗粒。改变溶液中  $\text{AgNO}_3$  的浓度,可以改变银颗粒在硅粉表面的覆盖率。无电金属沉积过程涉及的反应如下<sup>[18]</sup>:

阴极反应:



阳极反应:

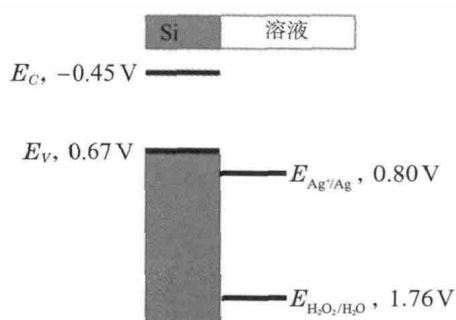
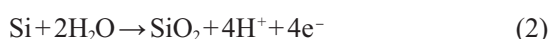


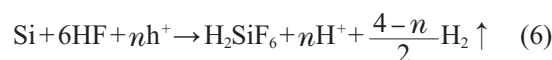
图 3 硅衬底的能带能级和溶液中  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  及  $\text{Ag}^+/\text{Ag}$  的还原电势

## 2.1.2 硅刻蚀过程

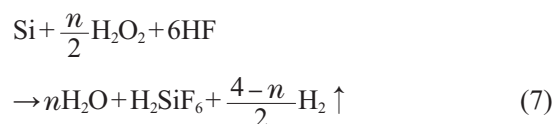
将表面沉积有银颗粒的多晶硅粉放入由  $\text{HF}$  和  $\text{H}_2\text{O}_2$  组成的混合溶液中进行刻蚀,刻蚀结束后得到如图 2(c)所示的多孔硅纳米线结构。在刻蚀过程中,由于金属银的催化作用,覆盖有金属的硅衬底比未被覆盖的硅衬底腐蚀速率更快。因此,金属颗粒沉入硅衬底,形成孔洞或线结构。最终腐蚀的硅结构形貌由最初沉积的金属形貌决定。在腐蚀反应过程中,关于阴极和阳极的反应模式,研究者们提出了多种模型。金属作为阴极,所发生的反应主要有<sup>[19]</sup>:



硅作为阳极,主要的反应是硅被氧化并分解。关于阳极的反应,研究者们提出了不同的反应模式<sup>[19]</sup>,Chartier 等提出一种阳极综合反应模式<sup>[20]</sup>:



硅刻蚀过程总反应方程式为:



可见,在硅的氧化和分解过程中,载流子迁移是必需的条件,而空穴注入被认为是在无电腐蚀和金属诱导腐蚀过程中的载流子迁移。在阴极,氧化剂减少,形成的空穴注入到与金属接触的硅衬底中,金属覆盖的硅原子由于空穴的注入被  $\text{HF}$  氧化并分解。从图 3 可知  $\text{H}_2\text{O}_2$  的电化学势比硅价带高,  $\text{H}_2\text{O}_2$  可以注入空穴到硅价带中,而不管硅衬底的掺杂类型和掺杂水平。因此,硅衬底可被  $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}_2$  溶液腐蚀。但是,腐蚀速度极慢,而如果在腐蚀液中加入具有催化作用的金属,则可加快硅在氧化剂中的腐蚀速度。因此,金属覆盖的硅衬底比未被覆盖的硅衬底腐蚀速度更快。

硅刻蚀总过程可简单由图 4 所示,文[19]也对此进行了归纳。首先,由于金属的催化作用,金属附近的氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  量减少,由于氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  减少形成的空穴通过金属扩散注入到与金属接触的硅衬底中;其次,由于空穴的注入,硅/金属界面的硅原子最容易被  $\text{HF}$  氧化并分解,反应剂  $\text{HF}$  和生成物在金属和硅的界面进行扩散;再次,由于在硅/金属界面空穴浓度最高,有金属覆盖的硅衬底腐蚀速率比没有金属覆盖的硅衬底高很多,因此,金属沉积入硅衬底中,形成较为垂直的孔洞结构,而没有金属覆盖的硅衬底腐蚀速率较慢,形成硅

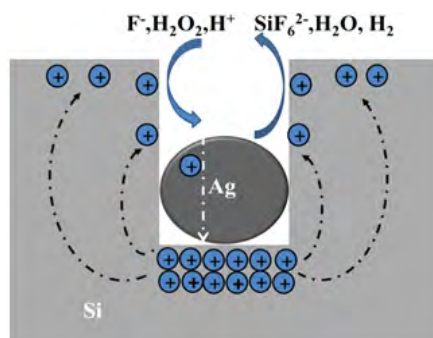


图 4 硅刻蚀总过程示意图



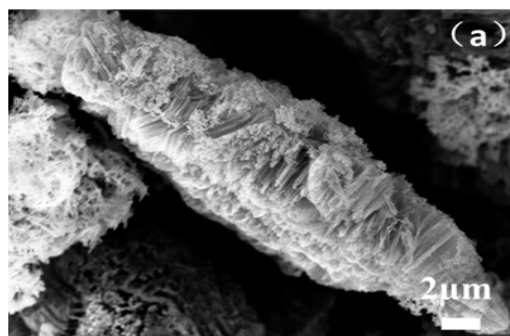
纳米线结构,最后,如果空穴消耗率小于空穴产生率,则空穴从金属覆盖下的硅衬底扩散到没有金属覆盖的硅衬底以及硅孔洞壁上,因此,没有金属覆盖的硅衬底以及硅孔洞上也被腐蚀形成大孔硅。

## 2.2 不同制备条件对三维多孔硅形貌的影响

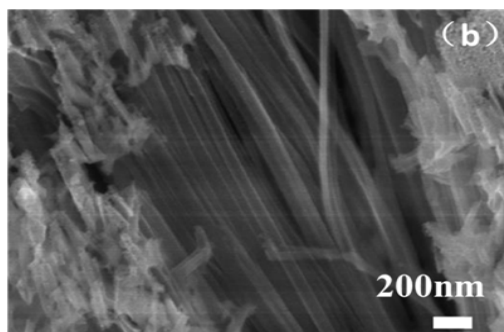
由腐蚀过程和腐蚀机理可知,不同腐蚀条件下腐蚀出的样品形貌和结构会有所差别。笔者研究了不同的腐蚀液温度、沉积银溶液浓度和外部光照条件下所腐蚀出来的样品形貌和比表面积,结果如下。

### 2.2.1 腐蚀液温度

实验固定其他腐蚀条件,而分别设置腐蚀液的温度为 25℃、35℃、50℃进行腐蚀,发现样品表面 SEM 形貌无多大差别,图 5 为 25℃环境下腐蚀出来的样品的多孔硅侧面图,图 5(a)为由于振动而脱落下来的多孔层薄膜,由图中比例可以看出多孔硅深度至少有数个  $\mu\text{m}$  以上;由图 5(b)可知腐蚀出来的硅纳米线则小到几至几十 nm。但是对样品进行 BET/BJH 测试发现,随着腐蚀液温度的升高,样品的比表面积增大。腐蚀液温度分别为 25℃、35℃、50℃时,样品的比表面积分别为 368、448、486  $\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。因此认为,温度升高有利于化学



(a) 侧面形貌全图



(b) 局部放大图

图 5 多孔硅侧面形貌图

腐蚀过程中氧化还原反应的进行,从而加快硅的刻蚀速率,则在多晶硅粉颗粒的各个表面所腐蚀的多孔硅孔洞深度更大,硅线更长,从而比表面积增加。文[21]在单晶硅片采用金属银诱导腐蚀制备纳米硅线时也发现,随着腐蚀液的温度升高,纳米线长度增加。由于笔者制备的多孔硅是为了作为锂离子电池硅基负极材料,需要大的比表面积,以缓解其体积膨胀效应问题,因此在后续实验研究中刻蚀液温度固定为 50℃。

### 2.2.2 $\text{AgNO}_3$ 溶液浓度

由于金属 Ag 的催化作用,则沉积 Ag 颗粒的分布及密度决定了硅衬底的腐蚀结构和形貌。因此实验研究了沉积 Ag 过程中改变  $\text{AgNO}_3$  溶液的浓度,而其他化学腐蚀条件完全相同的多孔硅形貌。图 6 为  $\text{AgNO}_3$  浓度分别为 0.01、0.02、0.04 和 0.06 mol/L 时腐蚀得到的多孔硅样品的 SEM 形貌图。由图 6 可以明显看到,  $\text{AgNO}_3$  浓度为 0.02 mol/L 时腐蚀得到结构均匀分布的多孔硅,而当  $\text{AgNO}_3$  浓度为 0.01、0.04 和 0.06 mol/L 时则得到腐蚀不够完全和过于腐蚀的多孔硅。笔者在前期工作中已分析了当  $\text{AgNO}_3$  浓度较大,沉积在硅衬底表面的 Ag 颗粒间隙过小,Ag 颗粒团聚会形成 Ag 团簇<sup>[14]</sup>。在化学腐蚀时硅衬底不仅发生纵向腐蚀,而且由于大量  $\text{Ag}^+$  离子的扩散和再次沉积还发生了大量的横向腐蚀,故腐蚀得到的多孔硅或硅纳米线容易坍塌掉或直接抛光。而当  $\text{AgNO}_3$  浓度过小,多晶硅粉表面沉积的 Ag 颗粒密度过小,则 Ag 颗粒之间的间隙过大,也可能使得腐蚀不够充分,如图 6(a)所示。实验发现,当  $\text{AgNO}_3$  浓度为 0.02 mol/L 时,沉积的 Ag 颗粒密度较为适中,Ag 颗粒之间没有发生团聚,大部分产生的是纵向腐蚀,因此形成较为整齐的纳米线结构的多孔硅形貌。对图 6 四个样品进行 BET/BJH 测试,测得比表面积分别为 248、486、235 和 237  $\text{cm}^2\cdot\text{g}^{-1}$ 。可见,采用  $\text{AgNO}_3$  浓度为 0.02 mol/L 的腐蚀液可得到形貌最佳、比表面积最大的多孔硅。

### 2.2.3 光照条件

由前面反应机理可以知道,空穴注入是腐蚀硅的一个重要因素。因为  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$  的氧化还原反应的电势比硅的价带高很多,所以空穴可以

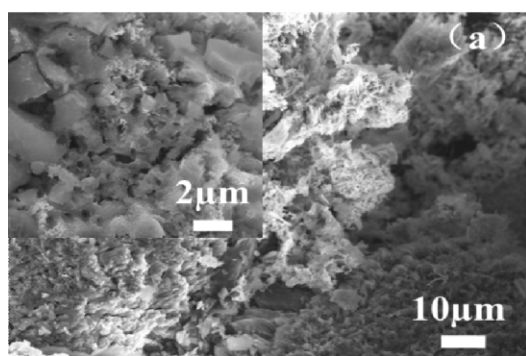
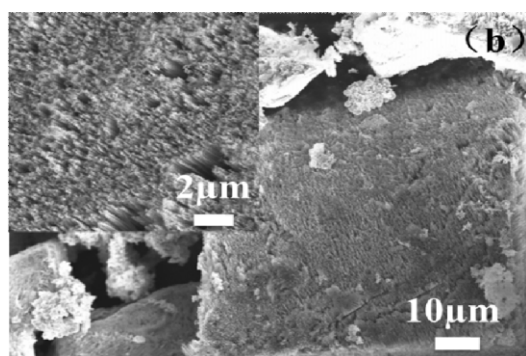
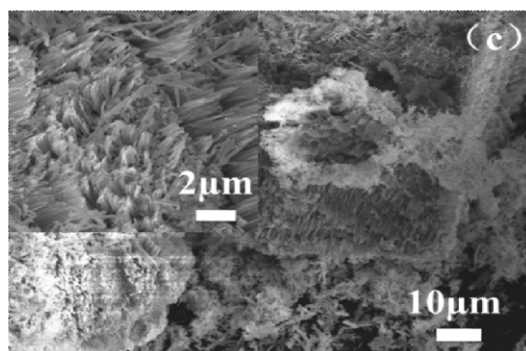
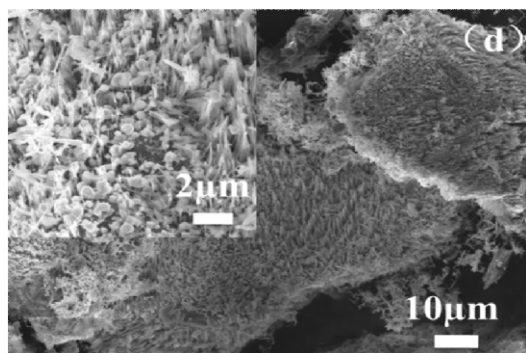
(a) 0.01 mol/L  $\text{AgNO}_3 + 2\% \text{H}_2\text{O}_2$ (b) 0.02 mol/L  $\text{AgNO}_3 + 2\% \text{H}_2\text{O}_2$ (c) 0.04 mol/L  $\text{AgNO}_3 + 2\% \text{H}_2\text{O}_2$ (d) 0.06 mol/L  $\text{AgNO}_3 + 2\% \text{H}_2\text{O}_2$ 

图 6 不同  $\text{AgNO}_3$  浓度腐蚀样品的 SEM 形貌比较  
注入到硅价带中。空穴注入除了由氧化剂  $\text{H}_2\text{O}_2$  氧化反应得到之外,还可以通过外部光照得到。硅是半导体材料,当硅吸收光辐射能量之后,价带中的

电子就获得能量从价带跃迁到导带,在价带中留下空穴,这样在半导体中形成了电子-空穴对<sup>[22]</sup>。光照越强,硅粉颗粒单位时间单位面积上接受光子能量就越多,从而硅吸收的能量就越大,就会形成越多的电子-空穴对,提高了硅表面的载流子浓度,即提高空穴注入量,因而有助于硅在电解液中的腐蚀速率。为了研究空穴注入量对腐蚀结果的影响,笔者对比了自然光照、25、40 和 60 W 白炽灯光照条件下银诱导腐蚀的样品。SEM 测试发现四种光照条件下样品的表面形貌差异不大,但比表面积有所区别,分别为 486、469、467 和 530  $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ 。随着外加光照功率越大,腐蚀得到的样品比表面积有所增长。但是 25 和 40 W 光照下腐蚀的样品比表面积与自然光照下腐蚀的样品比表面积差别不大,而 60 W 光照下腐蚀的样品,其比表面积则增大约 10%。分析认为,当白炽灯功率不够大时,其光生空穴相比  $\text{H}_2\text{O}_2$  发生还原反应产生的空穴小很多,故腐蚀速率变化不大,而当白炽灯功率较大时,其光生空穴比  $\text{H}_2\text{O}_2$  还原反应产生的空穴大得较多,故腐蚀速率加快较大,样品比表面积增长较多。

### 3 结论

金属银诱导化学腐蚀制备多孔硅是一种方法简单、成本低廉、容易实现,并且参数可控的方法。笔者以商业化多晶硅粉为原料,通过两步法腐蚀得到三维多孔硅结构。文中分析了腐蚀机理,特别是金属银的催化作用。另外,从实验上探讨了腐蚀液温度、 $\text{AgNO}_3$  溶液浓度、光照条件等实验条件对样品制备的影响。实验发现,腐蚀液温度升高有利于腐蚀过程化学反应的进行,从而提高样品比表面积,而  $\text{AgNO}_3$  溶液浓度适中,有利于腐蚀得到孔洞均匀,比表面积大的多孔硅;外部光照可增加光生载流子,促进反应进行,加快腐蚀速率,提高样品比表面积。通过优化腐蚀条件,当沉积银溶液中的  $\text{AgNO}_3$  浓度为 0.02 mol/L、腐蚀液温度为 50  $^\circ\text{C}$ 、外加 60 W 白炽灯光照下,可腐蚀得到形貌较优、比表面积较大 (530  $\text{cm}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ ) 的三维多孔硅样品。该样品作为锂离子电池硅基负极材料,有望对电池电化学性能的提高起到积极的作用。

## 参考文献:

- [1] Canham L T . Silicon quantum wire array fabrication by electrochemical and chemical dissolution of wafers [J]. Applied Physics Letters, 1990, 57(10):1046–1048.
- [2] Torres-Costa V , Martin-Palma R J . Application of nanostructured porous silicon in the field of optics: a review[J]. Journal of Materials Science, 2010, 45(11): 2823–2838.
- [3] Granitzer P , Rumpf K . Porous silicon-a versatile host material[J]. Materials, 2010, 3(2):943–998.
- [4] Blackwood D J , Zhang Y . The effect of etching temperature on the photoluminescence emitted from, and the morphology of, p-type porous silicon [J]. Electrochimica Acta, 2003, 48(6):623–630.
- [5] Bell T E , Gennissen P T J , DeMunter D , et al. Porous silicon as a sacrificial material [J]. Journal of Micromechanics and Microengineering, 1996, 6(4):361.
- [6] Thakur M , Sinsabaugh S L , Isaacson M J , et al. Inexpensive method for producing macroporous silicon particulates (MPSPs) with pyrolyzed polyacrylonitrile for lithium ion batteries[J]. Scientific Reports, 2012, 795: 1–7.
- [7] Cui L F , Ruffo R , Chan C K , et al. Crystalline-amorphous core-shell silicon nanowires for high capacity and high current battery electrodes[J]. Nano Letters, 2008, 9(1):491–495.
- [8] Bang B M , Lee J I , Kim H , et al. High-performance macroporous bulk silicon anodes synthesized by template-free chemical etching [J]. Advanced Energy Materials, 2012, 2(7):878–883.
- [9] Ge M , Lu Y , Ercius P , et al. Large-scale fabrication, 3D tomography, and lithium-ion battery application of porous silicon[J]. Nano Letters, 2013, 14(1):261–268.
- [10] Wada T , Ichitsubo T , Yubuta K , et al. Bulk-nanoporous-silicon negative electrode with extremely high cyclability for lithium ion batteries prepared using a top-down process[J]. Nano Letters, 2014, 14(8):4505–4510.
- [11] Jakubowicz J . Nanoporous silicon fabricated at different illumination and electrochemical conditions [J]. Superlattices and Microstructures, 2007, 41(4):205–215.
- [12] Yae S , Tanaka H , Kobayashi T , et al. Porous silicon formation by HF chemical etching for antireflection of solar cells[J]. Physica Status Solidi(c), 2005, 2(9):3476–3480.
- [13] Wind R A , Murtagh M J , Mei F , et al. Fabrication of nanoperiodic surface structures by controlled etching of dislocations in bicrystals [J]. Applied Physics Letters, 2001, 78(15):2205–2207.
- [14] 黄燕华,韩响,陈慧鑫,等. 锂离子电池多孔硅/碳复合负极材料的研究[J]. 无机材料学报, 2015, 30(4):351–356.
- [15] Han X , Chen H , Liu J , et al. A peanut shell inspired scalable synthesis of three-dimensional carbon coated porous silicon particles as an anode for lithium-ion batteries[J]. Electrochimica Acta , 2015, 156:11–19.
- [16] 刘晶晶,孙钦钦,韩响,等. 用于锂离子电池负极的多孔硅材料制备[J]. 厦门大学学报(自然科学版), 2013, 52(4):450–454.
- [17] 黄燕华,韩响,陈松岩. 锂离子电池硅基负极材料的研究进展[J]. 闽南师范大学学报(自然科学版), 2015, 28(2):68–74.
- [18] Chattopadhyay S , Li X , Bohn P W . In-plane control of morphology and tunable photoluminescence in porous silicon produced by metal-assisted electroless chemical etching[J]. Journal of Applied Physics, 2002, 91(9): 6134–6140.
- [19] Huang Z , Geyer N , Werner P , et al. Metal-assisted chemical etching of silicon: a review[J]. Advanced Materials, 2011, 23(2):285–308.
- [20] Chartier C , Bastide S , Lévy-Clément C . Metal-assisted chemical etching of silicon in HF-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>[J]. Electrochimica Acta, 2008, 53(17):5509–5516.
- [21] Cheng S L , Chung C H , Lee H C . A study of the synthesis, characterization, and kinetics of vertical silicon nanowire arrays on (001) Si substrates[J]. Journal of the Electrochemical Society, 2008, 155 (11):D711–D714.
- [22] 赵景勇,闫康平,薛娱静,等. 光照强度和掺杂浓度对多孔硅形貌和电化学行为的影响[J]. 化学通报, 2015, 78(1):44–48.

[责任编辑 林振梅]